

**«УТВЕРЖДАЮ»**

И.о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», академик РАН, д.х.н., профессор

В. И. Бухтияров

20 мая 2026 года



**ОТЗЫВ**

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

на диссертационную работу Алиева Аслана Мурадалиевича

*«Термодинамические аспекты процесса экстракции растительного сырья с использованием сверхкритических флюидов»*

по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Алиева Аслана Мурадалиевича посвящена изучению теоретических аспектов экстракции с использованием сверхкритического (СК) CO<sub>2</sub> и практическому применению диоксида углерода для извлечения ряда веществ растительного происхождения (ВРП).

**Актуальность темы исследования**

Традиционные методы извлечения биологически активных веществ из растительного сырья имеют ряд недостатков, связанных с низким выходом конечного продукта, продолжительностью процесса, сложностью очистки от остаточных токсичных растворителей, а также с загрязнением окружающей среды. Именно поэтому внимание исследователей направлено на развитие новых подходов и усовершенствование уже существующих методов экстракции с использованием сверхкритического диоксида углерода как экологически чистого растворителя. Несовершенство процессов экстракции с использованием сверхкритических флюидов (СКФ) во многом обусловлено сложностью

процессов, происходящих в сверхкритическом состоянии, где свойства флюидов могут кардинально меняться из-за изменения величины межмолекулярных взаимодействий и флуктуации локальных характеристик. Все это требует глубоких и комплексных исследований процессов СК экстракции для разработки воспроизводимых и стандартизуемых процедур. В этой связи изучение динамики сверхкритической экстракции, физико-химических основ и механизмов процессов, происходящих в сверхкритических флюидах, влияние параметров экстракции на качество и выход экстракта, влияние соразтворителей на состав извлекаемых веществ, селективность процесса СК экстракции представляют собой весьма востребованные направления.

Таким образом, диссертационная работа Алиева А. М., направленная на установление закономерностей фазового поведения, термодинамических и структурных характеристик систем «СК CO<sub>2</sub> + вещество растительного происхождения» в зависимости от параметров состояния и природы растворённого компонента, а также выявление факторов, определяющих селективность и молекулярно-массовый состав продуктов сверхкритической флюидной экстракции, имеет высокую актуальность.

Диссертация Алиева А. М. оформлена в соответствии с требованиями ВАК, имеет стандартную структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материалы проиллюстрированы 60 рисунками и сведены в 20 таблиц в основной части диссертационной работы. Ключевые элементы диссертации изложены на 168 страницах. Список использованных источников (список литературы) состоит из 275 ссылок на первоисточники, охватывая временной период с 1940 по 2026 г. По теме диссертации опубликовано 11 статей в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК, или/и реферируемых в базах Web of Science и Scopus. Полученные результаты были представлены в материалах 12 международных и российских конференций. По результатам работы было получено 2 патента Российской Федерации и опубликована 1 монография.

### **Научная новизна**

Автором впервые:

1. Получены новые данные о фазовом поведении систем CO<sub>2</sub> + ВРП, включая построение  $P$ - $T$ - $x$ - $y$  зависимостей, анализ критических линий ( $P_c$ - $x$ ,  $T_c$ - $x$ ,  $P_c$ - $T_c$ ) и визуальные наблюдения в оптической ячейке высокого давления, что расширяет представления о свойствах сверхкритических систем.

2. Определены закономерности термодинамических свойств сверхкритических растворов, включая изобарную теплоёмкость  $C_p(P, T, x)$  и линии её максимумов (линии Видома), а также изменение парциального мольного объёма  $\bar{V}_2^\infty$ . Эти результаты позволяют

выделить область «сверхкритического фазового перехода» и связать макроскопические свойства с природой растворённого вещества.

3. Обоснован критерий выбора сверхкритического растворителя, основанный на расчете значения параметра Кричевского  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TcVc}^{\infty}$ , отражающего характер межмолекулярных взаимодействий между СК-растворителем и ВРП. Проведен анализ микроструктурных характеристик растворов (корреляционные интегралы, размеры кластеров  $N_{exc}^{\infty}$ ), что позволяет прогнозировать эффективность процесса экстракции.

4. Выявлено влияние давления и соразтворителей на состав и молекулярно-массовые характеристики экстрактов, а также проведено сравнение эффективности сверхкритической и традиционной экстракции. Эти результаты имеют практическое значение для разработки оптимальных методов получения биологически активных веществ из растительного сырья.

### **Обоснованность и достоверность научных положений и выводов**

Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования обеспечиваются использованием современного оборудования, отработанной методикой эксперимента, а также применением общепринятых положений классической термодинамики и физической химии растворов.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Выявлены закономерности фазового поведения и критических линий в системах СК-CO<sub>2</sub> + ВРП в  $P_c-x$ ,  $T_c-x$ ,  $P_c-T_c$  проекциях.

Обоснованы закономерности изменения параметра Кричевского  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TcVc}^{\infty}$  и установлена его связь с характером межмолекулярных взаимодействий между СК диоксидом углерода и ВРП: отрицательные значения соответствуют высокой растворимости ВРП в СК растворителе, положительные – низкой.

Разработан подход к количественной оценке структурных характеристик системы, таких как размеры кластеров  $N_{exc}^{\infty}$  и прямые и полные корреляционные интегралы  $C_{12}$ ,  $H_{12}$ , что позволяет связывать микроскопическую структуру раствора с его макроскопическими свойствами. Кроме того, определены термодинамические характеристики, такие как парциальный мольный объём  $\bar{V}_2^{\infty}$ , которые связаны с изменениями фазового состояния и растворимостью компонентов в сверхкритическом растворе.

Установлена зависимость изобарной теплоёмкости  $C_p$  и положение линии Видома от температуры, давления и концентрации, что раскрывает фундаментальные закономерности

сверхкритического состояния и позволяет оптимально характеризовать критические области бинарных систем.

Получены новые экспериментальные данные, позволяющие установить закономерности влияния термодинамических параметров на селективность сверхкритической флюидной экстракции веществ растительного происхождения.

Выявлено влияние соразвителей на растворяющую способность сверхкритического CO<sub>2</sub>, что позволяет количественно оценить изменение селективности экстракции без изменения термодинамических параметров системы.

Исследования фазового поведения бинарных систем CO<sub>2</sub> + вещества растительного происхождения с использованием оптической ячейки высокого давления позволили выявить локальные фазовые переходы, что обеспечивает фундаментальное понимание механизмов сверхкритической флюидной экстракции.

### **Замечания и вопросы по диссертационной работе**

Стоит отметить общее положительное впечатление относительно содержания диссертационной работы. Однако к изложенному материалу, к некоторым из выполненных работ и полученных результатов, а также в отношении отдельных описательных частей диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний, на которые необходимо предметно ответить:

1. В Главе 3, раздел 3.1 на стр. 59 приведён рисунок 19, отражающий содержание основных классов веществ в экстракте в зависимости от давления CO<sub>2</sub>. Поскольку экстракция проводилась последовательно для одной и той же порции сырья, связано ли изменение количественного и качественного состава экстракта с удалением на предыдущем шаге части веществ потоком сверхкритического флюида? Проводился ли анализ компонентного состава экстрактов, полученного по методу 1 (рисунок 15, стр. 54)?

2. В части работы, посвящённой практическому исследованию экстракции ВРП, исследовалось влияние давления процесса на эффективность и селективность извлечения ВРП на примере можжевельника продолговатого и чабера садового. Также было изучено влияние соразвителей на эффективность извлечения жирных кислот из микроводорослей. Однако вопрос выбора температуры и ее влияния на эффективность экстракции в той или иной системе практически игнорируется. Так, например, экстракция можжевельника продолговатого проводилась при 40 °С, а чабер садового при 50 °С. В чем причина различия выбранных температурных условий?

3. На протяжении всей работы было показано, что СКФ экстракция, в целом, способствует извлечению большего количества веществ, чем традиционные методы

(стр. 61, стр. 64). С другой стороны, одним из преимуществ СКФ экстракции заявлена высокая селективность (стр. 61. пункт 3). Каким образом можно настраивать и/или управлять селективностью СК-СО<sub>2</sub>? Возможно ли извлечение только целевого компонента?

4. В таблице 10 (Глава 4, стр 89) приведены модельные вещества растительного происхождения. Фактически, были выбраны 2 третичных спирта, 2 кетона, ароматический дикетон и олефиновый углеводород. Кроме того, эти вещества не являются главными компонентами, полученными в ходе экстракции. И хотя на странице 97 есть небольшой комментарий относительно выбора этих соединений, в тексте диссертации отсутствует сравнительная информация, например, кинетический диаметр молекулы (возможно, по данным расчётов), дипольный момент и др. Чем обусловлен выбор этих веществ?

5. При описании рассчитанных критических параметров для системы СО<sub>2</sub> + тимохинон (стр. 95–97, рисунки 35–36) не указаны соответствующие параметры, используемые при расчетах:  $T$  при поведении  $P_c$  –  $x$  критической линии;  $P$  при поведении  $T_c$  –  $x$  критической линии, соответственно.

6. Можно ли предположить в результате чего (какие межмолекулярные взаимодействия) наблюдаются «отталкивание» или «притяжение» (положительный или отрицательный знак параметра Кричевского, таблица 20 на стр. 114) при изучении модельных систем СО<sub>2</sub> + ВПР?

Сделанные замечания, несмотря на их важный характер, принципиально не изменяют сути выполненных исследований и новизны полученных результатов, не затрагивают существа положений, выносимых на защиту, и не умоляют важности выявленных закономерностей, не отменяют передовой характер расчета оптимальных параметров процесса экстракции СК-СО<sub>2</sub> для получения ВПР, возможности создания промышленной технологии и не снижают общую высокую оценку настоящей работы. Объём выполненных экспериментальных исследований, хорошее качество анализа и осмысления результатов, полученных на всех этапах, и их изложение грамотным и понятным языком наряду с качественным оформлением рукописи диссертации не оставляют сомнений в высоких профессиональных навыках соискателя.

Автореферат и публикации по теме диссертации в полном объёме и достоверно отражают основное содержание работы, позволяя сделать те же выводы и обобщения, изложенные в диссертационной работе.

Диссертационная работа соответствует п. 2 «*Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов*»

и п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования» направлений исследований паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Алиева Аслана Мурадалиевича «Термодинамические аспекты процесса экстракции растительного сырья с использованием сверхкритических флюидов» представляет собой логически завершённую научно-квалификационную работу, решающую задачи определения закономерностей фазового поведения многокомпонентных систем  $\text{CO}_2 + \text{ВРП}$  для их применения в процессах экстракции. Полученные результаты важны для разработки и совершенствования технологии экстракции сверхкритическими флюидами разной природы, изменения качественного и количественного состава получаемых смесей. Практический потенциал таких процессов может быть очень высоким, прежде всего, в получении термолабильных веществ, в том числе биологически активных веществ.


Основные результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в научных, научно-учебных и научно-производственных организациях, которые занимаются изучением процессов в суб- и сверхкритических условиях, – ИХР РАН, ОИВТ РАН, ИТ СО РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, МГУ, КФУ, ДФИЦ РАН и др.

В целом, диссертационная работа Алиева Аслана Мурадалиевича «Термодинамические аспекты процесса экстракции растительного сырья с использованием сверхкритических флюидов» по объёму выполненных экспериментальных исследований, актуальности выбранной проблематики, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Алиев Аслан Мурадалиевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Алиева Аслана Мурадалиевича обсуждён и одобрен на семинаре Отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне ИК СО РАН (протокол №18 от 13.05.2026).

Отзыв подготовили:

Заместитель директора ИК СО  
РАН, руководитель Отдела  
физико-химических исследований  
на атомно-молекулярном уровне,  
член-корреспондент РАН,  
тел.: +7 (383) 326-96-87  
Электронная почта:  
[oleg@catalysis.ru](mailto:oleg@catalysis.ru)




Мартьянов Олег Николаевич

Старший научный сотрудник  
Отдела физико-химических  
исследований на атомно-  
молекулярном уровне,  
к.х.н. 02.00.15 – Кинетика и  
катализ тел.: +7 (383) 326-95-93  
Электронная почта:  
[nesterov@catalysis.ru](mailto:nesterov@catalysis.ru)



Нестеров Николай Сергеевич

Научный сотрудник Отдела  
физико-химических исследований  
на атомно-молекулярном уровне,  
к.х.н. 1.4.4. Физическая химия  
тел.: +7 (383) 32-69-313  
Электронная почта:  
[kovalev-e@catalysis.ru](mailto:kovalev-e@catalysis.ru)




Ковалев Евгений Павлович

Подписи Мартьянова О. Н., Нестерова Н. С. и Ковалева Е. П. заверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН

к.х.н Дубинин Ю. В.



22.05.2026

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)  
Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 5  
Телефон: +7 (383) 330-67-71  
E-mail: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru)  
Сайт: <https://www.catalysis.ru/>

Вход. № 05-8986  
« 01 » 06 2026 г.  
Подпись 